



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 511 570 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **92106780.7**

(51) Int. Cl.⁵: **C08G 18/66, C08G 18/48,
A47C 27/08**

(22) Anmelddatag: **21.04.92**

(30) Priorität: **01.05.91 DE 4114213**

(71) Anmelder: **BAYER AG**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.11.92 Patentblatt 92/45

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(54) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

(72) Erfinder: **Schäpel, Dietmar, Dr.**
Johanniterstrasse 15
W-5000 Köln 80(DE)
Erfinder: **Ebert, Heinz-Dieter**
Am Förstchen Busch 7
W-5653 Leichlingen 1(DE)
Erfinder: **Grammes, Hartwig, Ing.-grad.**
Reuterstrasse 14
W-5090 Leverkusen 1(DE)

(56) Gelmassen, sowie deren Herstellung und Verwendung.

(57) Verbesserte Gelmassen auf der Basis von Reaktionsprodukten aus Polyolen und Polyisocyanaten sind dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolkomponente aus einem Gemisch aus a) einem oder mehreren Polyolen mit Hydroxylzahlen unter 112 und b) einem oder mehreren Polyolen mit Hydroxylzahlen im Bereich 112 bis 600 besteht und die Isocyanatkennzahl des Reaktionsgemisches im Bereich von 15 bis 70 liegt. Sie können als druckverteilende Elemente verwendet werden.

EP 0 511 570 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft verbesserte Gelmassen auf der Basis von Polyolen und Polyisocyanaten, ein Verfahren zur Herstellung dieser Gelmassen und deren Verwendung in druckverteilenden Elementen.

Gelmassen für die Verwendung in druckverteilenden Elementen, z.B. in Polstern für Rollstühle, sind vor allem beschrieben auf der Basis von Polyvinylchlorid, von Polyorganosiloxanen und von Polyurethanen, d.h. Umsetzungsprodukten aus Polyolen und Polyisocyanaten. Besonders vorteilhaft für die gezielte Anpassung der Eigenschaften an den jeweiligen Anwendungszweck haben sich hierbei Gelmassen auf Basis von Polyurethanen erwiesen, wie sie in der EP-A 0 057 838 beschrieben sind.

Solche Polyurethan-Gele, die aus Polyolen mit höherem Molekulargewicht und Polyisocyanaten erhalten werden können, haben den Nachteil, daß die beiden Reaktionskomponenten in voneinander stark abweichenden Mengen gemischt werden müssen. Dadurch muß bei der maschinellen Herstellung der Gele die Dosierung der in verhältnismäßig kleinen Mengen einzusetzenden Polyisocyanat-Komponente sehr genau und mit geringsten Schwankungen erfolgen. Sonst werden Gelmassen mit unterschiedlichen Konsistenzen erhalten. Weiterhin ist es bei derartigen Mischungsverhältnissen kaum möglich, die Komponenten homogen zu vermischen. Dies gilt insbesondere beim Einsatz von sogenannten Hochdruckmaschinen, bei denen die Mischungsdauer nur Sekundenbruchteile beträgt. Schließlich erschweren auch die sehr unterschiedlichen Viskositäten der beiden Reaktionskomponenten ein homogenes Reaktionsgemisch zu erzielen. Nichthomogene Reaktionsgemische führen ebenfalls zu uneinheitlichen Gelmassen.

Ein weiterer Nachteil der bekannten Polyurethan-Gelmassen ist ihre unter besonderen Belastungen nur begrenzte Strukturfestigkeit, wie sie z.B. in Form von Knick- und Scherbeanspruchungen bei druckverteilenden Gel-Auflagen auf Krankenbetten auftreten.

Es wurden nun verbesserte Gelmassen auf der Basis von Reaktionsprodukten aus Polyolen und Polyisocyanaten gefunden, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Polyolkomponente aus einem Gemisch aus

- 25 a) einem oder mehreren Polyolen mit Hydroxylzahlen unter 112 und
- b) einem oder mehreren Polyolen mit Hydroxylzahlen im Bereich 112 bis 600 besteht und die Isocyanatkennzahl des Reaktionsgemisches im Bereich von 15 bis 70 liegt.

Die erfindungsgemäße Gelmassen sind im allgemeinen wasserfrei.

Unter Isocyanatkennzahl wird das Äquivalentverhältnis (NCO/OH) $\times 100$ verstanden. So bedeutet z.B. eine Isocyanatkennzahl von 15, daß auf eine reaktive OH-Gruppe in den Polyolen 0,15 reaktive NCO-Gruppen im Polyisocyanat oder auf eine reaktive NCO-Gruppe im Polyisocyanat 6,67 reaktive OH-Gruppen in den den Polyolen vorliegen. Entsprechend bedeutet eine Isocyanatkennzahl von 70, daß auf eine reaktive OH-Gruppe in den Polyolen 0,7 reaktive NCO-Gruppen im Polyisocyanat oder auf eine reaktive NCO-Gruppe im Polyisocyanat 1,43 reaktive NCO-Gruppen im Polyisocyanat vorliegen.

50 Polyole mit einer Hydroxylzahl kleiner als 112 kann man auch als höhermolekulare Polyole und Polyole mit einer Hydroxylzahl von 112 bis 600 als niedermolekulare Polyole bezeichnen.

Das Gewichtsverhältnis von höhernmolekularen Polyolen zu niedermolekularen Polyolen kann z.B. zwischen 90:10 und 10:90 liegen. Vorzugsweise liegt es zwischen 85:15 und 50:50.

Erfindungsgemäße Gelmassen können gegebenenfalls zusätzlich aus der Polyurethanchemie an sich bekannte Füll- und/oder Zusatzstoffe enthalten, beispielsweise in Mengen von insgesamt bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Gelmasse.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von Gelmassen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine Mischung aus

- a) einem oder mehreren Polyisocyanaten und
- 45 b) einer Polyolkomponente, bestehend aus
 - einem oder mehreren Polyolen mit Hydroxylzahlen unter 112 und
 - einem oder mehreren Polyolen mit Hydroxylzahlen im Bereich 112 bis 600 und
- c) gegebenenfalls einem Katalysator für die Reaktion zwischen Isocyanat- und Hydroxylgruppen und
- d) gegebenenfalls aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Füll- und/oder Zusatzstoffen,

50 wobei die Isocyanatkennzahl der Mischung zwischen 15 und 70 liegt, gelieren läßt.

Die eingesetzten Polyole können primäre und/oder sekundäre Hydroxylgruppen aufweisen. Im Falle der Verwendung von Gemischen von Polyolen mit primären und sekundären Hydroxylgruppen ist feststellbar, daß bevorzugt die primären Hydroxylgruppen mit der Isocyanatkomponente reagieren. Für den Begriff "Funktionalität der Polyolkomponente" können dann eventuell nur die primären Hydroxylgruppen der Polyolkomponente in Betracht gezogen werden. Zur Berechnung der Isocyanatkennzahl im Sinne der vorliegenden Erfindung sind jedoch jeweils die gesamten Hydroxylgruppen der Polyolkomponente heranzuziehen.

Bei der Herstellung erfindungsgemäßer Gelmassen soll das Produkt aus Isocyanat-Funktionalität und

Funktionalität der Polyolkomponente mindestens 5,2 betragen. Vorzugsweise beträgt es mindestens 6,5, insbesondere mindestens 7,5.

- Die Polyolkomponente erfüllt neben ihrer Funktion als Aufbaukomponente für die Polyurethanmatrix zusätzlich noch die Rolle eines Dispersionsmittels. Bei den erfundungsgemäß zu verwendenden Polyolen kann es sich vorzugsweise um in der Polyurethanchemie an sich bekannte, bei 10 bis 60 °C flüssige Polyhydroxy-polyester-, -polyether-, -polythioether-, -polycarbonate-, -polyesteramide -polyamide oder -polybutadiene der oben angegebenen Hydroxylzahlenbereiche handeln.

Bei den Polyhydroxy-polyestern kann es sich z.B. um Umsetzungsprodukte von mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen und gegebenenfalls zusätzlich dreiwertigen Alkoholen mit mehrwertigen, vorzugsweise 10 zweiwertigen, Carbonsäuren handeln. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niederen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung des Polyesters verwendet werden sein. Die Polycarbonsäuren können aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer und/oder heterocyclischer Natur sein und gegebenenfalls, z.B. durch Halogenatome, substituiert und/oder auch ungesättigt sein.

- 15 Als Beispiele für solche Carbonsäuren, deren Anhydride und deren Ester seien genannt:

Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Trimellitsäure, Phthalisäureanhydrid, Tetrahydrophthalisäureanhydrid, Hexahydrophthalisäureanhydrid, Tetrachlorphthalisäureanhydrid, Endomethylenetetrahydrophthalisäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, dimerisierte und trimerisierte ungesättigte Fettsäuren (gegebenenfalls in Mischung mit monomerem ungesättigtem Fettsäuren, z.B. Ölsäure), Terephthalisäuredimethylester und Terephthalisäure-bis-glycolester. Als mehrwertige Alkohole kommen z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butylenglykol-(1,4), -(1,3) und -(2,3), Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol, 1,4-Bis-hydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-(1,2,6), 25 Butantriol-(1,2,4), Trimethylolethan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit, Sorbit, Formit, Methylglykosid, Diethyleneglykol, Triethyleneglykol, höhere Polyethylenglykole, Dipropyleneglykol, höhere Polypropyleneglykole, Dibutyleneglykol und höhere Polybutyleneglykole in Frage. Die Polyester können anteilig endständige Carboxylgruppen aufweisen. Auch Polyester aus Lactonen z.B. ϵ -Caprolacton, oder aus Hydroxycarbonsäuren, z.B. ω -Hydroxycapronsäure, sind einsetzbar.

- 30 Bei den Polyhydroxy-polyether kann es sich z.B. um mindestens zwei, im allgemeinen zwei bis acht, vorzugsweise drei bis sechs Hydroxylgruppen aufweisende Polyether handeln. Solche Polyhydroxy-polyether sind an sich bekannt und können z.B. hergestellt werden durch Polymerisation von Epoxiden wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid und/oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z.B. in Gegenwart von Lewis-Katalysatoren wie BF_3 , oder durch Anlagerung dieser Epoxide, vorzugsweise von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, beim Einsatz von zwei oder mehr Epoxiden im Gemisch oder nacheinander, an Starterkomponenten mit reaktionstauglichen Wasserstoffatomen, wie Wasser, Alkohole, Ammoniak oder Aminen, z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol-(1,3), Propylenglykol-(1,2), Trimethylolpropan, Glycerin, Sorbit, 4,4'-Dihydroxy-diphenylpropan, Anilin, Ethanolamin oder Ethyleniamin. Auch Sucrosepolyether, wie sie z.B. in der DE-AS 1 176 358 und der DE-AS 1 064 938 beschrieben werden, sowie auf Formit oder Formose gestartete Polyether (siehe DE-OS 2 639 083 und DE-OS 2 737 951), kommen in Frage.

Als Polyole sind auch OH-Gruppen aufweisende Polybutadiene geeignet.

- Bei den Polyhydroxy-polythioether sind insbesondere die Kondensationsprodukte von Thiodiglykol mit sich selbst und/oder mit anderem Glykolen, Dicarbonsäuren, Formaldehyd, Aminocarbonsäuren und/oder Aminooalkoholen von Interesse. Je nach den Co-Komponenten handelt es sich bei den Produkten z.B. um 45 Polythiomischether, Polythioetherester oder Polythioetheresteramide.

Als Polyhydroxy-polycarbonate kommen z.B. die aus Glykolen, wie Diethyleneglykol, Triethyleneglykol, 4,4'-Dioxethoxydiphenyldimethylmethan und Hexandiol mit Formaldehyd herstellbaren Verbindungen in Frage. Auch durch Polymerisation cyclischer Acetale, z.B. Trioxan (siehe DE-OS 1 694 128), lassen sich für die vorliegende Erfindung geeignete Polycarbonate herstellen.

- 50 Als Polyhydroxy-polycarbonate kommen beispielsweise an sich bekannte Typen in Betracht, die z.B. durch Umsetzung von Diolen wie Propanediol-(1,3), Butandiol-(1,4), Hexandiol-(1,6), Diethyleneglykol, Triethyleneglykol, Tetraethyleneglykol und/oder Thiodiglykol mit Diarylcarbonaten, z.B. Diphenylcarbonat, oder Phosgen hergestellt werden können, (siehe DE-AS 1 694 080, DE-AS 1 915 908, DE-AS 2 221 751 und DE-OS 2 605 024).

Bei den Polyhydroxyl-polyesteramiden und -polyamiden kann es sich z.B. um die aus mehrwertigen gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren oder deren Anhydriden und mehrwertigen gesättigten oder ungesättigten Aminoalkoholen, Diaminen, Polyaminen und deren Mischung gewonnenen, vorwiegend linearen Kondensate handeln.

Auch bereits Urethan- oder Hamstoffgruppen enthaltende Polyhydroxyverbindungen sowie gegebenenfalls modifizierte natürliche Polyoole, wie Rizinusöl, können in das erfindungsgemäße Verfahren als Polyolkomponente eingesetzt werden.

Weiterhin können als Polyolkomponente gegebenenfalls Polyhydroxyverbindungen eingesetzt werden, in welchen hochmolekulare Polyaddukte, Polykondensate oder Polymerate in feindisperser oder gelöster Form enthalten sind. Derartige Polyhydroxyverbindungen können z.B. erhalten werden, wenn man Polyadditionsreaktionen (z.B. Umsetzungen zwischen Polyisocyanaten und aminofunktionalen Verbindungen) oder Polykondensationsreaktionen (z.B. zwischen Formaldehyd und Phenolen und/oder Aminen) in situ in den oben genannten Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindungen ablaufen lässt. Derartige Verfahren sind beispielsweise in der DE-AS 1 168 075, DE-AS 1 260 142 und den DE-Offenlegungsschriften 2 324 134, 2 423 984, 2 512 385, 2 513 815, 2 550 796, 2 550 797, 2 550 833, 2 550 862, 2 633 293 und 2 639 254 beschrieben. Es ist auch möglich, hochmolekulare Polyaddukte, Kondensate oder Polymerate enthaltende Polyhydroxyverbindungen einzusetzen, die erhalten werden, indem man eine wässrige Polymerdispersion mit einer Polyhydroxyverbindung vermischt und anschließend aus dem Gemisch das Wasser entfernt (siehe US-PS 3 869 413 und DE-OS 2 550 860).

Auch durch Vinylpolymerisate modifizierte Polyhydroxyverbindungen, wie sie z.B. durch Polymerisation von Styrol und Acrylnitril in Gegenwart von Polyethern (siehe US-Patentschriften 3 383 351, 3 304 273, 3 523 093 und 3 110 695, sowie DE-AS 1 152 536) oder Polycarbonatopolylen (siehe DE-PS 1 769 795 und US-PS 3 637 908) erhalten werden können, sind für das erfindungsgemäße Verfahren als Polyolkomponente geeignet. Bei Verwendung von Polyetherpolyolen, die gemäß den DE-Offenlegungsschriften 2 442 101, 2 644 922 und 2 646 141 durch Propfpolymrisation mit Vinylphosphorsäureestern sowie gegebenenfalls (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamid oder OH-funktionalen (Meth)acrylsäureestern modifiziert wurden, erhält man Gelmassen mit besonders ausgeprägter Flammwidrigkeit.

Erfindungsgemäß einzusetzende Polyolkomponenten sind z.B. in "High Polymers, Vol. XVI, "Polyurethanes, Chemistry and Technology", verfaßt von Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York-London, Band I, (1962), Seiten 32-42 und Seiten 44-54 und Band II, (1964), Seiten 5-6 und 198-199, sowie im Kunststoff-Handbuch, Band VII, Vieweg-Höchtl, Carl-Hanser-Verlag, München (1986), z.B. auf den Seiten 45-71, beschrieben. Selbstverständlich können auch Mischungen der obengenannten Verbindungen, z.B. Mischungen von Polyethern und Polyesterestern, eingesetzt werden.

Bevorzugt werden erfindungsgemäß die in der Polyurethan-Chemie an sich bekannten Polyhydroxypolyether der genannten Art mit 2 bis 8, bevorzugt 3 bis 6 Hydroxylgruppen pro Molekül als Polyolkomponente eingesetzt. Besonders bevorzugt sind dabei, gegebenenfalls als Abmischungskomponente mit anderen Polyethern, solche, die zumindest endständig Ethylenoxideinheiten und damit primäre Hydroxylgruppen aufweisen. Der Anteil an Ethylenoxidsequenzen in erfundungsgemäß einzusetzenden Polyethern beträgt 50 vorzugsweise mindestens 15 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 20 Gew.-%.

Für die erfindungsgemäß Herstellung von Gelmassen können als Polyisocyanate z.B. aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und/oder heterocyclische Polyisocyanate eingesetzt werden, wie sie z.B. von W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben werden, beispielsweise solche der Formel

40 $Q(NCO)_n$

in der
n für 2 bis 4, vorzugsweise 2, steht
und

45 Q einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen,
einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 15, vorzugsweise 5 bis 10 C-Atomen,
einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15, vorzugsweise 6 bis 13 C-Atomen,
oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 15, vorzugsweise 8 bis 13 C-Atomen
50 bedeutet.

Als Einzelverbindungen dieser Art seien genannt:
Ethylene-diisocyanat, 1,4-Tetramethylene-diisocyanat, 1,6-Hexamethylene-diisocyanat, 1,12-Dodecandandiisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat und beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (DE-AS 1 202 785 und US-PS 3 401 190), 2,4- und 2,6-Hexahydrotolylendiisocyanat und beliebige Gemische dieser Isomeren, Hexahydro-1,3- und/oder -1,4-phenylen-diisocyanat, Perhydro-2,4- und/oder -4,4'-diphenylmethan-diisocyanat, 1,3- und 1,4-Phenylene-diisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat und beliebige Gemische dieser Isomeren, Diphenylmethan-2,4- und/oder -4,4'-diisocyanat und Naphthylen-1,5-diisocyanat.

Ferner kommen beispielsweise in Frage:

Triphenylmethan-4,4',4"-triisocyanat, Polyphenylpolymethen-polysisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung erhalten und z.B. in der GB-PS 874 430 und der GB-PS 846 671 beschrieben werden, m- und p-Isocyanatophenylsulfonyl-isocyanate (siehe US-PS 3 277 138), Carbodiimidgruppen aufweisende Polysisocyanate (siehe DE-PS 1 092 007, US-PS 3 152 162 und DE-Offenlegungsschriften 2 504 400, 2 537 685 und 2 552 350), Norbornan-Diisocyanate (gemäß US-PS 3 492 330), Allophanatgruppen aufweisende Polysisocyanate (siehe GB-PS 994 890, BE-PS 761 626 und NL-Patentanmeldung 71 02 524), Isocyanuratgruppen aufweisende Polysisocyanate (siehe US-PS 3 001 973, DE-Patentschriften 1 022 789, 1 222 067 und 1 027 394, DE-OS 1 929 034 und DE-OS 2 004 048), Urethangruppen aufweisende Polysisocyanate (siehe BE-PS 752 261, US-PS 3 394 164 und US-PS 3 644 457), acylierte Harnstoffgruppen aufweisende Polysisocyanate (siehe DE-PS 1 230 778), Biuretgruppen aufweisende Polysisocyanate (siehe US-Patentschriften 3 124 605 und 3 201 372 und GB-PS 889 050), durch Telomerisationsreaktionen hergestellte Polysisocyanate (siehe DE-PS 3 654 106), Estergruppen aufweisende Polysisocyanate (siehe GB-Patentschriften 965 474 und 1 072 956, US-PS 3 567 763 und DE-PS 1 231 688), Umsetzungsprodukte der obengenannten Isocyanate mit Acetalen (siehe DE-PS 1 072 385) und polymere Fettsäureester enthaltende Polysisocyanate (siehe US-PS 3 455 883).

Es ist auch möglich, die bei der technischen Isocyanatherstellung anfallenden, Isocyanatgruppen aufweisenden Destillationsrückstände, gegebenenfalls gelöst in einem oder mehreren der vorgenannten Polysisocyanate, einzusetzen. Ferner ist es möglich, beliebige Mischungen der vorgenannten Polysisocyanate zu verwenden.

Bevorzogene Isocyanate sind z.B. das 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat und beliebige Gemische dieser Isomeren, Polyphenyl-polymethen-polysisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung hergestellt werden können und Carbodiimidgruppen, Urethangruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Harnstoffgruppen oder Biuretgruppen aufweisende Polysisocyanate.

25 Besonders bevorzugte Polysisocyanate sind biuretiertes oder trimerisiertes 1,6-Hexamethylidisocyanat, durch Tripropylenglykol modifiziertes Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Mischungen aus Polyphenyl-polymethenpolysisocyanaten und Diphenylmethan-2,4' und -4,4'-diisocyanaten, wobei vorzugsweise der Zweikernanteil über 70 Gew.-% beträgt und gleichzeitig der Gehalt an 2,4'-Isomeren über 30 % liegt.

Der Gehalt an Polysisocyanaten in den erfundungsgemäß für Gelmassen herzustellenden Mischungen beträgt beispielsweise 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polyolkomponente und der Polysisocyanate.

Die an sich langsam ablaufende Bildungsreaktion kann gegebenenfalls durch Zusatz von Katalysatoren beschleunigt werden. Dabei können an sich bekannte, die Reaktion zwischen Hydroxyl- und Isocyanatgruppen beschleunigende Katalysatoren verwendet werden, z.B. tertiäre Amine, wie Triethylamin, Tributylamin, N-Methyl-morpholin, N-Ethyl-morpholin, N,N,N',N'-Tetramethyl-ethyleniamin, 1,4-Diaza-bicyclo-(2,2,2)-octan, N-Methyl-N'-dimethylaminoethyl-piperazin, N,N-Dimethylbenzylamin, Bis-(N,N-diethylaminoethyl)-adipat, N,N-Dimethylbenzylamin, Pentamethyl-diethylentriamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-butandiamin, N,N-Dimethyl- β -phenylethylamin, 1,2-Dimethylimidazol und 2-Methylimidazol. Als Katalysatoren kommen auch an sich bekannte Mannichbasen aus sekundären Aminen, wie Dimethylamin, und Aldehyden, vorzugsweise Formaldehyd, oder Ketonen wie Aceton, Methylethyketon oder Cyclohexanon und Phenolen, wie Phenol, Nonylphenol oder Bisphenolen in Frage.

Als Katalysatoren kommen ferner Silaamine mit Kohlenstoff-Silizium-Bindungen (siehe z.B. DE-PS 1 229 290 und US-PS 3 620 984) in Frage, z.B. 2,2,4-Trimethyl-2-silamorpholin und 1,3-Diethylaminomethyl-tetramethyl-disiloxan.

45 Als Katalysatoren kommen auch stickstoffhaltige Basen wie Tetraallylammoniumhydroxide, Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid, Alkalienpholate wie Natriumphenolat oder Alkalialkoholate wie Natriummethylat in Betracht. Auch Hexahydrothiazine können als Katalysatoren eingesetzt werden.

Außerdem sind auch organische Metallverbindungen, insbesondere organische Zinnverbindungen, als Katalysatoren geeignet. Als organische Zinnverbindungen sind Zinn(II)-salze von Carbonsäuren wie Zinn(II)-acetat, -octoat, -ethylhexoat und Zinn(IV)-Verbindungen, z.B. Dibutylzinn(IV)-oxid, -chlorid, -acetat, -dilaurat, -maleat oder Diocetylzinnacetat bevorzugt.

Weitere Katalysatoren, sowie Einzelheiten über die Wirkungsweise der Katalysatoren sind im Kunststoff-Handbuch Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtl, Carl-Hanser-Verlag München 1966, z.B. auf den Seiten 96-102 beschrieben.

55 Es können auch Gemische verschiedener Katalysatoren verwendet werden.

Die Katalysatoren können z.B. in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches zur Gelmassen-Herstellung, eingesetzt werden.

Bei den in den erfundungsgemäßen Gelmassen gegebenenfalls enthaltenen, aus der Polyurethan-

Chemie an sich bekannten Füll- und/oder Zusatzstoffen kann es sich z.B. um anorganische und/oder organische Füllstoffe, färbende Agenzien, wasserbindende Mittel, oberflächenaktive Substanzen, Pflanzenschutzmittel, Streckmittel und/oder Weichmacher handeln.

Anorganische Füllstoffe können z.B. sein: Schwerspat, Kreide, Gips, Kieserit, Soda, Titandioxid, Quarzsand, Kaolin, Ruß, Mikroglastkugeln und Mikroglasohlkugeln. Organische Füllstoffe können z.B. sein: Pulver auf Basis von Polystyrol, Polyvinylchlorid, Hamstoff-Formaldehyd-Massen und/oder Polyhydrazodicarbonamide (z.B. aus Hydrazin und Toluylendiisocyanat erhaltene). Dabei können z.B. Hamstoff-Formaldehyd-Harze oder Polyhydrazodicarbonamide direkt in einem für die erfundungsgemäße Gelmassen-Herstellung zu verwendenden Polyle gestellt werden sein. Es können auch Mikroohlkugeln organischer Herkunft zugefügt werden.

Anorganische und/oder organische Füllstoffe können auch in Form von Kurzfasern eingesetzt werden. Als Kurzfasern kommen z.B. Glasfasern und/oder Fasern organischer Herkunft, z.B. Polyester- oder Polyamidfasern, infrage. Die Kurzfasern können z.B. 0,01 bis 1 cm lang sein. Anorganische Füllstoffe können auch Metallpulver sein, z.B. Eisen- oder Kuperpulver.

Als färbende Agenzien können erfundungsgemäße Gelmassen z.B. für die Einfärbung von Polyurethans an sich bekannte Farbstoffe und/oder Farbpigmente auf organischer und/oder anorganischer Basis enthalten, beispielsweise Eisenoxid- und/oder Chromoxidpigmente und Pigmente auf Phthalocyanin- und/oder Monoazo-Basis.

Als wasserbindende Mittel kommen vorzugsweise Zeolithe infrage. Geeignete synthetische Zeolithe sind z.B. unter der Bezeichnung Baylith® im Handel.

Als oberflächenaktive Substanzen seien z.B. Cellulosepulver, Aktivkohle und Kieselssäurepräparate genannt.

Als Flammenschutzmittel können beispielsweise Natrium-polymetaphosphate oder Aminphosphate, z.B. Melaminphosphate zugesetzt werden.

Als Streckmittel kommen insbesondere flüssige, praktisch neutrale Substanzen infrage, die einen Siedepunkt von über 150 °C (bei Normaldruck) aufweisen. Beispielsweise seien genannt: Alkyl-, alkoxy- und/oder halogen substituierte aromatische Verbindungen wie Dodecylbenzol, m-Dipropoxybenzol und/oder o-Dichlorbenzol, halogenierte aliphatische Verbindungen wie chlorierte Paraffine, organische Carbonate wie Propylencarbonat, Carbonsäureester wie Diocetylphthalat sowie Dodecylsulfonsäureester und organische Phosphorverbindungen, wie Trikresylphosphat.

Als Weichmacher seien beispielsweise Ester von mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen Carbonsäuren mit einwertigen Alkoholen genannt. Die Säurekomponente solcher Ester kann sich z.B. herleiten von Bernsteinäure, Isophthalsäure, Trimellitsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetra- und/oder Hexahydrophthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure und/oder dimeren und/oder trimeren Fettsäuren wie Ölsäure, gegebenenfalls in Mischung mit monomeren Fettsäuren. Die Alkoholkomponente solcher Ester kann sich z.B. herleiten von verzweigten und/oder unverzweigten aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 20 C-Atomen, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sek.-Butanol, tert.-Butanol, den verschiedenen Isomeren des Pentylalkohols, Hexylalkohols, Octylalkohols (z.B. 2-Ethyl-Hexanol), Nonylalkohols, Decylalkohols, Laurylalkohols, Myristylalkohols, Cetylalkohols, Stearylalkohols und/oder von natürlich vorkommenden oder durch Hydrierung natürlich vorkommender Carbonsäuren erhältlichen Fett- und Wachsalcohols. Als Alkoholkomponente kommen auch cycloaliphatische und/oder aromatische Hydroxyverbindungen infrage, beispielsweise Cyclohexanol und dessen Homologe, Phenol, Kresol, Thymol, Carvacrol, Benzylalkohol und/oder Phenylethanol.

Als Weichmacher kommen außerdem Ester der obengenannten Alkohole mit Phosphorsäure in Frage. Gegebenenfalls können auch Phosphorsäureester aus halogenierten Alkoholen, wie z.B. Trichlorethylphosphat, eingesetzt werden. Im letzteren Fall kann gleichzeitig mit dem Weichmacher-Effekt einflammhemmender Effekt erzielt werden. Selbstverständlich können auch gemischte Ester der obengenannten Alkohole und Carbonsäuren eingesetzt werden.

Bei den Weichmachern kann es sich auch um sogenannte polymere Weichmacher handeln, z.B. um Polyester der Adipin-, Sebacin- und/oder Phthalsäure.

Weiter sind auch Alkylsulfonsäureester des Phenols, z.B. Paraffinsulfonsäurephenylester, als Weichmacher verwendbar.

Der Gehalt an Füll- und/oder Zusatzstoffen kann in den erfundungsgemäßen Gelmassen und bei deren Herstellung z.B. insgesamt bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Gelmasse, betragen.

Bei einer besonderen Ausführungsform der erfundungsgemäßen Herstellung von Gelmassen kann Luft oder ein anderes Gas in das Reaktionsgemisch eingeprägt oder eingerührt werden, beispielsweise in einer Menge von bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf die Gelmasse. Die auf diese Weise hergestellten Gelmassen zeichnen sich durch ein geringeres Gewicht aus.

Die erfindungsgemäßen Gelmassen können z.B. als druckverteilende Elemente verwendet werden. Dazu ist es im allgemeinen erforderlich, die Gelmassen mit einer teilweisen, einseitigen oder allseitigen Beschichtung, Abdeckung oder Umhüllung zu versehen.

- Bei Anwendungen, bei denen die gezielt einstellbare Haftfähigkeit der Gelmassen genutzt werden soll, 5 z.B. bei Auflagen auf menschliche oder tierische Körperoberflächen, ist nur eine teilweise oder einseitige Beschichtung oder Abdeckung erforderlich. Dies ist insbesondere bei Abwendungen für den einmaligen Gebrauch der Fall.

Eine allseitige, d.h. vollständige Umhüllung der Gelmasse ist bei vielen Anwendungen aus hygienischen Gründen erforderlich. Um die druckverteilende Wirkung der Gelmassen möglichst weitgehend zu erhalten, 10 ist es vorteilhaft, hierzu elastische, dehnfähige Umhüllungsmaterialien zu verwenden. Hierfür kommen insbesondere elastische Folien infrage, z.B. Polymerfolien mit gutem zähelastischen Verhalten (gemessen beispielsweise im biaxialen Durchstoßversuch nach DIN 55 373) und hoher Reißdehnung und Reißkraft (gemessen beispielsweise nach DIN 53 455).

Solche Folien können beispielsweise Polyurethanfolien sein wie sie unter den Handelsnamen Walopur® 15 von der Fa Wolff-Walsrode und Platilon® von der Fa. Plate angeboten werden. Geeignete Folien können auch aus thermoplastischen Polyesterelastomeren (z.B. Hytrel® der Fa. DuPont) oder aus auf Styrol und Butadien basierenden Blockcopolymerisaten, gegebenenfalls in Abmischung mit Polyolefinen, hergestellt werden sein. Geeignete auf Styrol basierende Blockcopolymeren sind beispielsweise die unter dem Handelsnamen Cariflex® von der Fa. Shell angebotenen Produkte. Geeignet sind außerdem Styrol-Ethylen-Butylen- 20 Styrol-Blockcopolymer. Solche Blockcopolymeren werden z.B. von der Fa. Shell unter dem Handelsnahmen Kraton® angeboten. Geeignete Folien sind weiterhin solche aus Ethylen-Vinylacetat-Polymeren, gegebenenfalls im Verbund mit anderen Polymerfolien, sowie dünne Filme aus natürlichen oder synthetischen Kautschukmaterialien. Auch die Verwendung von Folien aus weichgemachtem Polyvinylchlorid ist möglich.

Diese Folien lassen sich thermisch verformen, schweißen oder kleben. Es ist daher besonders einfach, 25 aus diesen Folien geeignete Hüllen für druckverteilende Elemente herzustellen, die erfindungsgemäß Gelmassen enthalten.

In einer besonderen Ausführungsform können auch Hüllen für erfindungsgemäße Gelmassen erhalten werden, indem auf tiefgezogene Artikel aus den genannten Folien eine Deckfolie aufgeschweißt oder aufgeklebt wird oder zwei tiefgezogene Halbschalen aus diesen Folien aneinandergeklebt oder geschweißt werden.

Geeignet als Hüllen sind auch beschichtete elastische textile Flächengebilde wie Gewebe, Gewirke, 30 Gestricke oder Vliese aus natürlichen oder synthetischen organischen oder anorganischen Fasermaterialien mit elastischem Charakter, die eine hohe Reißdehnung und Reißkraft (nach DIN 53 455) aufweisen. Geeignete Beschichtungen für solche elastischen textilen Flächengebilde sind z.B. elastische Polyurethanbeschichtungen, wie sie z.B. von der BAYER AG unter der Bezeichnung Impranil® angeboten werden. Es sind auch Beschichtungen auf Basis von weichgemachtem Polyvinylchlorid möglich.

Solche beschichteten textilen Flächengebilde lassen sich vernähen, kleben oder schweißen. Es ist daher besonders einfach, aus beschichteten textilen Flächengebilden geeignete Hüllen für die erfindungsgemäß Gelmassen herzustellen.

40 Die Umhüllung der erfindungsgemäßen Gelmassen kann auch erfolgen, indem man auf die Oberfläche der Gelmasse ein flüssiges oder gelöstes Material aufträgt, das dort zu einem elastischen Material erstarrt oder dort einem anderem filmbildenden Prozeß unterworfen werden kann. Besonders geeignet sind hierfür Beschichtungsmaterialien auf Polyurethanbasis, wie sie beispielsweise von der BAYER AG unter dem Namen Impranil® angeboten werden, die dann in Lösung oder als Dispersion auf eine erfindungsgemäß Gelmasse aufgebracht werden können und nach Entfernung des Lösungs- oder Dispersionsmittels eine geeignete elastische Umhüllung ergeben.

Geeignete flexible Umhüllungen können auch erhalten werden, wenn man die Gelmasse mit einem ein 45 Polyurethan bildenden Zweikomponentenlack überzieht.

Die erfindungsgemäß Herstellung von Gelmassen kann auf verschiedene Weise erfolgen.

50 Man kann beispielsweise nach dem one-shot- oder den Prepolymer-Verfahren arbeiten. Beim one-shot-Verfahren werden alle Komponenten, z.B. Polyole, Polyisocyanate, gegebenenfalls Katalysator und gegebenenfalls Füll- und/oder Zusatzstoffe auf einmal zusammengegeben und intensiv miteinander vermisch.

Beim Prepolymer-Verfahren sind zwei Arbeitsweise möglich. Entweder stellt man zunächst ein Isocyanat-Prepolymer her, indem man einen Teil der Polymenge mit der gesamten, für die Gelbildung vorgesehenen Polyisocyanatmenge umsetzt, und fügt dann dem erhaltenen Prepolymer die restliche Menge an Polyl sowie gegebenenfalls Katalysator, Füll- und/oder Zusatzstoffen zu und mischt intensiv. Man kann auch zunächst die gesamte, für die Gelbildung vorgesehene Menge an Polyl mit einem Teil der Polyisocyanatmenge zu einem Hydroxyl-Prepolymer umsetzen und anschließend die restliche Menge an

Isocyanat und die gegebenenfalls einzusetzenden Komponenten zumschen.

Besonders vorteilhaft ist eine Variante des one-shot-Verfahrens in Kombination mit dem Hydroxyl-Polymer-Verfahren. Hierbei wird das Polyolgemisch, gegebenenfalls der Katalysator und/oder die Füll- und/oder Zusatzstoffe, und zwei verschiedene Polyisocyanate auf einmal zusammengegeben und intensiv vermischt. Eines der Polyisocyanate ist dabei aromatisch, das andere aliphatisch. Wegen der stark unterschiedlichen Reaktivität dieser beiden Polyisocyanatarten entsteht dann zunächst ein Hydroxylprepolymer aus dem gesamten Polyol und dem reaktiveren Polyisocyanat, das dann im allgemeinen innerhalb weniger Minuten mit dem weniger reaktionsfähigen Polyisocyanat unter Gelbildung reagiert. Hierbei werden Gelmassen mit besonders hohen Zähigkeiten erhalten.

Bei allen diesen Arbeitsweisen kann die Förderung, Dosierung und Mischung von Einzelkomponenten oder Komponentengemischen mit den in der Polyurethan-Chemie an sich bekannten Vorrichtungen erfolgen.

Die Herstellung druckverteilender Elemente, die erfindungsgemäße Gelmassen erhalten, kann auf verschiedene Weise erfolgen. Man kann beispielsweise zunächst die Gelmassen in einer Form herstellen und die nach Ausreaktion druckfeste Gelmasse mit einer flexiblen Folie oder einem flexiblen Stoff umhüllen oder lackieren oder beschichten. Man kann auch nach einer besonders bevorzugten, sehr einfachen Verfahrensweise so vorgehen, daß die zur Herstellung der Gelmasse erforderlichen Komponenten mit einer mechanischen Mischer gemischt und die Mischung direkt in eine Hülle aus elastischer, flexibler Folie oder einem elastischen beschichteten textilen Flächenelement gegossen wird.

Nach Zugabe der Mischung kann die Hülle dicht verschlossen und die Gelbildung darin sich selbst überlassen werden. Gegebenenfalls kann die Hülle während der Gelbildung zwischen zwei planparallel Platten oder in eine andere Form gebracht werden. Dann entsteht ein druckverteilendes Element mit im wesentlichen paralleler Ober- und Unterseite oder einer Gestalt entsprechend der Innenseite der verwendeten Form. Je nach Art der Reaktionskomponenten, zugegebenen Katalysatoren und Temperaturführung kann die Zeit bis zur Beendigung der Gelbildung beispielsweise 1 Minute bis 12 Stunden betragen. Die Temperatur der eingesetzten Komponenten liegt vorzugsweise bei 10 bis 60 °C.

Diese besonders bevorzugte Verfahrensweise erlaubt die Herstellung von druckverteilenden Elementen beliebiger Größe und Form in einfacher Weise dadurch, daß man die Hüllen in allgemeiner bekannter Weise in der entsprechenden Form herstellt und mit der gebildeten Masse füllt. Besonders bevorzugte Formen und Größen sind quadratische und rechteckige Kissen mit einer Kantenlänge von beispielsweise 20 bis 60 cm.

Die Dicke der druckverteilenden Elemente kann ebenfalls in weiten Grenzen variiert werden. Bei der Anwendung als Sitzkissen, meist einer quadratischen Form mit einer Kantenlänge von 35 bis 45 cm, werden mit Dicken von mehr als 2 cm die besten Ergebnisse erzielt. Bei der Anwendung als Matratze, Matratzeneinlage oder Matratzenauflage können auch druckverteilende Elemente geringerer Dicke vorteilhaft sein.

Bei Anwendungen, bei denen eine erfindungsgemäße selbsthaftende Gelmasse direkt auf der Körperoberfläche von Menschen oder Tieren plaziert wird, sind im allgemeinen Dicken der Gelschichten im Bereich von 1 mm bis 2 cm vorteilhaft.

Die erfindungsgemäßen Gelmassen haben die Eigenschaft, sich unter Druck zu deformieren, dabei den Druck zu verteilen, d.h. Druckspitzen zu ermindern, und nach dem Aufhören der deformierenden Kraft in ihrem Ausgangszustand zurückzugehen. Diese Eigenschaft bewirkt, daß druckverteilende Elemente, die erfindungsgemäße Gelmassen enthalten, in der Lage sind, sich unter dem Druck einer darauf liegenden oder sitzenden Person so weit zu verformen, um eventuelle Druckwunden zu vermeiden oder vorhandene Wunden im Heilungsprozeß zu fördern.

Druckverteilende Elemente, die erfindungsgemäße Gelmassen enthalten, können in vielfältiger Weise angewendet werden, z.B. als Gel-Polster in orthopädischen Schuhen und Sportschuhen, auf Fahrradsätteln, unter Reitsätteln, auf Rollstühlen und Krankenbetten, auf Sitzflächen, Rückenflächen, Kopflehnen und Armlehnen von Sitzmöbeln, Autositzen oder sonstigen Sitzen, auf Operations- oder medizinischen Untersuchungstischen oder in Inkubatoren.

Weiterhin können druckverteilende Elemente, die aus einer erfindungsgemäßen Gelmasse mit einer einseitigen Abdeckung oder Beschichtung bestehen und eine hohe Haftfähigkeit aufweisen, insbesondere auf Körperoberflächen von Menschen und Tieren zur Anwendung kommen, z.B. als Auflagen auf Ellenbogen, Schienbeinen oder Fußoberflächen zur Verminderung und Verminderung der Auswirkungen von Verletzungen, insbesondere beim Sport; als Auflagen für kosmetische Masken, z.B. Gesichtsmasken; als selbsthaftende Abdeckungen für Verbände im Augen- oder Ohrenbereich zum Zwecke der Befestigung; als Auflagen zur Unterstützungen von erschlafftem Gewebe im Brustbereich; als Abpolsterungen unter Pferdesätteln, an Prothesen oder an Windeln zur Verhinderung von Druckstellen.

Die vorliegende Erfindung stellt Gelmassen zur Verfügung, die sich einfacher als bisher maschinell

fertigen lassen und eine höhere Strukturfestigkeit als bisher bekannte Gelmassen aufweisen.
Die nachfolgenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung.

Beispiele

5

Allgemeines

In den Beispielen wurden die folgenden Polyisocyanate, Polyole und Katalysatoren eingesetzt:

10 Polyisocyanat 1

Durch Prepolymerisierung mit Tripropylenglykol verflüssigtes 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 2,05 und einem NCO-Gehalt von 23 Gew.-%.

15 Polyisocyanat 2

Handelsübliches biuretisiertes 1,6-Hexamethylen-diisocyanat mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 3,6, einem NCO-Gehalt von 21 Gew.-% und einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 700.

20 Polyisocyanat 3

Durch Phosgenierung von Anilin-Formaldehyd-Kondensaten erhaltenes technisches Polyisocyanatiso-
merengemisch (2-Kernanteil 90 Gew.-%, Anteil an 2,4-Isomeren, 45 Gew.-%), das mit einem Gemisch
niedriger Propylenglykole modifiziert ist und einen NCO-Gehalt von 24,5 Gew.-% aufwies.

25

Polyole 1 bis 4

Bei diesen Polyolen handelte es sich um Polyether-Polyole die durch Anlagerung von Ethylenoxid und
Propylenoxid an ein Startermolekül erhalten wurden. Sie sind in der nachfolgenden Tabelle zusammenge-
stellt. TMP steht für Trimethylolpropan.

35

40

45

50

55

5

10

15

20

25

30

35

40

Polyol 5

45 Polyester aus Adipinsäure, Butandiol-1,3 und Butandiol-1,4 mit einer Hydroxylzahl von 54.

Katalysator 1

50 1,4-Diaza-bicyclo-(2,2,2)-octan als 33 gew.-%ige Dispersion in Dipropylenglykol.

Katalysator 2

Di-n-butylzinn(IV)-dilaurat.

Im folgenden handelt es sich bei Teilen um Gewichtsteile.

Beispiel 1

Zu einer Mischung aus 600 Teilen Polyol 1, 1 050 Teilen Polyol 3 und 1 350 Teilen Polyol 4 wurden 420 Teile Polyisocyanat 3 zugegeben und homogen vermischt. Zu dieser Mischung wurden 10 Teile des

Polyol Nr.	Propylenoxid Gew.-%	Ethylenoxid Gew.-%	Starter molekül	OH-Zahl	OH-Funktionalität
1	3	97	TMP	250	3
2	18	82	Sorbit	100	6
3	45	55	TMP	56	3
4	83	17	TMP	35	3

Katalysator 1 zugefügt und innerhalb von 30 Sekunden durch intensives Rühren gut verteilt. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde sofort in eine 40 x40 cm große Hülle aus Polyurethan-Folie einer Stärke von 0,2 mm gegossen. Die Folienhülle wurde luftdicht verschweißt und sofort auf eine ebene Unterlage gelegt. Die Verfestigung des Reaktionsgemisches zum Gel begann 4 Minuten nach der Zugabe des Katalysators und 5 war nach weiteren 15 Minuten weitgehend abgeschlossen. Das erhaltene Gelkissen hatte eine Dicke von 2 cm. Als druckverteilende Auflage auf Schaumstoff-Sitzen verhindert es Druckwunden bei behinderten Personen, die über lange Zeiträume sitzen müssen.

Beispiel 2

10 Eine Mischung aus 60 Teilen Polyol 1,105 Teilen Polyol 3 und 135 Teilen Polyol 4 wurde mit 46,8 Teilen Polyisocyanat 3 homogen vermischt. In dieser Mischung wurden 3 Teile Katalysator 1 innerhalb von 30 Sekunden verteilt. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde sofort in eine tiefgezogene Schale, die aus 0,15 mm starker Polyurethan-Folie bestand und in einer Stützform lag, gegossen.

15 Die Verfestigung des Gemisches zum Gel begann 1 Minute nach der Zugabe des Katalysators und war nach einer weiteren Minute weitgehend abgeschlossen. Auf die Oberfläche des Gels wurde eine Polyurethan-Folie aufgelegt und ringsherum mit dem Rand der tiefgezogenen Folienhülle verschweißt. Man erhält ein Gelkissen der Abmessungen 1,5 x 10 x 20 cm. Ein derartiges Gelkissen ist zur Abpolsterung von Ellenbogen und Fersen beibettlähigen Patienten geeignet.

Beispiel 3

20 Eine Mischung aus 200 Teilen Polyol 1, 50 Teilen Polyol 2 und 50 Teilen Polyol 3 wurde mit 87,5 Teilen Polyisocyanat 3 homogen vermischt. In dieser Mischung wurden 2,5 Teile Katalysator 1 innerhalb von 30 Sekunden verteilt. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde sofort in eine offene Form (Grundfläche 10x10 cm, Höhe 4 cm) gegossen. Die Verfestigung des Gemisches zum Gel begann 60 Sekunden nach der Zugabe des Katalysators und war nach weiteren 30 Sekunden weitgehend abgeschlossen. Man erhält ein Gel, das in Form kleiner Gelpolster zum Abpolstern von Sportschuhen geeignet ist.

Beispiel 4

30 Eine Mischung aus 200 Teilen Polyol 1, 50 Teilen Polyol 2 und 50 Teilen Polyol 5 wurde mit 105 Teilen Polyisocyanat 3 homogen vermischt. In dieser Mischung wurden 2,5 Teile Katalysator 1 innerhalb von 30 Sekunden verteilt. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde sofort in eine tiefgezogene Schale, die aus 0,15 mm starker Polyurethan-Folie bestand und in einer Stützform lag, gegossen . Die Verfestigung des Gemisches zum Gel begann 60 Sekunden nach der Zugabe des Katalysators und war nach weiteren 30 Sekunden weitgehend abgeschlossen. Ein derartiges Gel ist zum Füllen einer Hülle aus Polyurethanfolie (z.B. 200 µm stark) geeignet und kann so eine Gelaufflage der Abmessungen 60x60x1,5 cm ergeben, die als Auflage auf Krankenbetten und Operationstischen zur Vermeidung von Druckwunden verwendbar ist.

Beispiel 5

40 Eine Mischung aus 60 Teilen Polyol 1, 105 Teilen Polyol 3 und 135 Teilen Polyol 4 wurde mit 48 Teilen Polyisocyanat 1 homogen vermischt. In dieser Mischung wurden 1 Teil Katalysator 2 innerhalb von 30 Sekunden verteilt. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde sofort in eine tiefgezogene Schale, die aus 0,15 mm starker Polyurethan-Folie bestand und in einer Stützform lag, gegossen. Die Verfestigung des Gemisches zum Gel begann 40 Sekunden nach der Zugabe des Katalysators und war nach weiteren 30 Sekunden weitgehend abgeschlossen. Ein so erhaltenes Gel kann wie das des Beispiels 4 verwendet werden.

Beispiel 6

50 Eine Mischung aus 20 Teilen Polyol 1 und 80 Teilen Polyol 3 wurde mit 10,5 Teilen Polyisocyanat 2 homogen vermischt. Die erhaltene trübe Emulsion wurde fünf Tage stehen gelassen. Sie erwies sich als lagerstabil. Nach dieser Zeit wurden 2 Teile Katalysator 2 innerhalb von einer Minute in der Emulsion homogen verteilt. Mit der erhaltenen Reaktionsmischung wurde eine offene Form mit den Abmessungen 15x15 cm und einer Höhe von 2 mm randvoll gefüllt. Die Form war mit einer 1 mm starken Folie aus Polytetrafluorethylen ausgekleidet und in einem Trockenschrank auf 80°C vorgewärmt worden. Nach 5

Minuten, gerechnet ab der Zugabe des Katalysators, wurde ein 18x18 cm großes Stück eines elastischen Gewirkes aus Polyamid- und Polycarbonatfasern (80:20) mittig aufgelegt. Die Verfestigung zum Gel erfolgte nach weiteren 2 Minuten. Nach einer Aushärtezeit von 15 Minuten bei 80 °C und Abkühlung auf Raumtemperatur wurde eine selbstaufhaltende Auflage erhalten, die Schienbeine und Ellenbogen vor Sportverletzungen schützen kann.

Beispiel 7

a) 160 Teile Polyol 1, 40 Teile Polyol 3 und 64 Teile Polyisocyanat 3 wurden homogen vermischt. Dann wurde 1 Teil Katalysator 1 zugegeben und innerhalb von 20 Sekunden verteilt. Die Verfestigung des Gemisches zum Gel begann eine Minute nach der Zugabe des Katalysators und war nach weiteren 3 Minuten weitgehend abgeschlossen. Man erhält eine weich-elastische Gummimasse, deren Konsistenz nach der unten beschriebenen Meßmethode bestimmt wurde. Es wurde eine Penetrometerzahl von 77 ermittelt.

Ähnliche Reaktionsmischungen wurden hergestellt und sich verfestigen gelassen, wobei jedoch das Polyisocyanat 3 in geringerer Menge eingesetzt wurde.

b) Beim Einsatz von 63,1 Teilen Polyisocyanat 3 wurde ein weich-elastisches Gel mit einer Penetrometerzahl von 98 erhalten.

Das bedeutet, bei einem erfindungsgemäßen Ansatz aus 265 Teilen Reaktionsgemisch führt eine Fehldosierung von -0,9 Teilen Polyisocyanat zu keiner besonders ausgeprägten Änderung der Konsistenz des erhaltenen Produkts.

c) Beim Einsatz von 60,8 Teilen Polyisocyanat 3 bildete sich eine hochviskose Masse, die eine Penetrometerziffer von 210 aufwies. Das bedeutet, bei einem erfindungsgemäßen Ansatz aus 265 Teilen Reaktionsgemisch führt erst eine Fehldosierung von -3,2 Teilen Polyisocyanat zu einer stark ausgeprägten Änderung der Konsistenz des erhaltenen Produkts.

Bestimmung der Gekonsistenz

Die Konsistenz der Gummimassen wurde mit dem Prüfgerät Penetrometer nach DIN und ASTM bestimmt.
Es wurde unter folgenden Bedingungen geprüft:

Penetrationskörper: Penetrationsgewicht: Penetrationszeit: Temperatur der Gummimassen:	Halbkugel mit 25 mm Durchmesser 100g 10 Sekunden 25 °C
---	---

Auf einer Anzeigevorrichtung wurde die jeweilige Penetrationstiefe in 1/10 mm-Einheiten abgelesen, was die jeweilige Penetrometerzahl ergibt.

Beispiel 8 (Vergleichsbeispiel)

a) Eine nicht - erfindungsgemäße Gummimasse (hergestellt ohne Verwendung eines Polyols mit einer Hydroxylzahl von größer 112) die eine ähnliche Penetrometerzahl wie das Gel aus Beispiel 7 a) aufwies, wurde wie folgt erhalten:

200 Teile Polyol 3 und 18 Teile Polyisocyanat 3 wurden homogen vermischt. Dann wurden 4 Teile Katalysator 1 zugegeben und innerhalb von 30 Sekunden verteilt. Die Verfestigung des Gemisches zum Gel begann eine Minute nach der Zugabe des Katalysators und war nach 12 Stunden weitgehend abgeschlossen. Die erhaltene weich-elastische Gummimasse wies, bestimmt nach der in Beispiel 7 beschriebenen Meßmethode, eine Penetrometerzahl von 79 auf.

b) Die entsprechende Herstellung einer Reaktionsmischung und deren Gelierung, bei der jedoch statt 18 Teilen Polyisocyanat 3 nur 17,1 Teile dieser Komponente eingesetzt wurden, ergab eine hochviskose Masse, die eine Penetrometerzahl von 225 aufwies.

Das bedeutet, bei einem nicht - erfindungsgemäßen Ansatz aus 222 Teilen Reaktionsgemisch führt eine Fehldosierung von -0,9 Teilen Polyisocyanat bereits zu einer stark ausgeprägten Änderung der Konsistenz des erhaltenen Produkts.

Patentansprüche

1. Verbesserte Gelmassen auf der Basis von Reaktionsprodukten aus Polyolen und Polyisocyanaten, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolkomponente aus einem Gemisch aus
 - a) einem oder mehreren Polyolen mit Hydroxylzahlen unter 112 und
 - b) einem oder mehreren Polyolen mit Hydroxylzahlen im Bereich 112 bis 600 besteht und die Isocyanatkennzahl des Reaktionsgemisches im Bereich von 15 bis 70 liegt.
2. Gelmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der Komponenten a) zu b) zwischen 90:10 und 10:90 liegt.
3. Gelmasse nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich aus der Polyurethanchemie bekannte Füll- und/oder Zusatzstoffe in einer Menge von insgesamt bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Gelmasse, enthalten.
4. Verfahren zur Herstellung von Gelmassen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung aus
 - a) einem oder mehreren Polyisocyanaten und
 - b) einer Polyolkomponente, bestehend aus
 - einem oder mehreren Polyolen mit Hydroxylzahlen unter 112 und
 - einem oder mehreren Polyolen mit Hydroxylzahlen im Bereich 112 bis 600 und
 - c) gegebenenfalls einem Katalysator für die Reaktion zwischen Isocyanat- und Hydroxylgruppen und
 - d) gegebenenfalls aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Füll- und/oder Zusatzstoffen, wobei die Isocyanatkennzahl der Mischung zwischen 15 und 70 liegt, gelieren läßt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Produkt aus Isocyanat-Funktionalität und Funktionalität der Polyolkomponente mindestens 5,2 beträgt
6. Verfahren nach Ansprüchen 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyolkomponente Polyhydroxyether mit 2 bis 8 Hydroxylgruppen pro Molekül eingesetzt werden.
7. Verfahren nach Ansprüchen 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Isocyanate solche der Formel

$$Q(NCO)_n$$
 einsetzt,

in der

n für 2 bis 4 steht und

Q einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 18 C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 15 C-Atomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 C-Atomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 15 C-Atomen bedeutet.
8. Verfahren nach Ansprüchen 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches zur Gelmassenherstellung, einsetzt, der ausgewählt ist aus der Gruppe tertiärer Amine, Silamine, stickstoffhaltiger Basen, Alkalihydroxide, Alkaliphenolate, Hexahydrotriazine und organischen Zinnverbindungen.
9. Verfahren nach Ansprüchen 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Gelmasse, Füll- und/oder Zusatzstoffe einsetzt, ausgewählt aus der Gruppe anorganischer und organischer Füllstoffe, färbender Agentien, wasserbindender Mittel, oberflächenaktiven Substanzen, Pflanzenschutzmitteln, Streckmitteln und Weichmachern.
10. Verwendung der Gelmassen nach Ansprüchen 1 bis 3 und/oder hergestellt gemäß Ansprüchen 4 bis 9, gegebenenfalls versehen mit einer Beschichtung, Abdeckung oder Umhüllung, als druckverteilende Elemente.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 10 6780

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kenntzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betitl. Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL.5)
X	US-A-4 552 944 (MASAYUKI KAMIYAMA ET AL.) * Ansprüche 1,4-11,15 * * Spalte 1, Zeile 17 - Zeile 20 * * Spalte 1, Zeile 49 - Spalte 2, Zeile 62 * * Spalte 3, Zeile 13 - Zeile 20 * ----	1-10	C08G18/66 C08G18/48 A47C27/08
A	WO-A-8 907 117 (TYNDALE PLAINS) * Ansprüche 1,5-7,9-12 * * Seite 13, Zeile 5 - Zeile 10 * ----	1	
A	FR-A-2 328 727 (NATIONAL RESEARCH) * Ansprüche 1,9,13,19-25,31,32 * * Seite 5, Zeile 11 - Zeile 32 * * Seite 12, Zeile 15 - Zeile 25 * ----	1	
D,A	EP-A-0 057 838 (BAYER) * Ansprüche 1,4-8 * * Seite 6, Zeile 6-25 * * Seite 8, Zeile 1 - Zeile 23 * * Seite 9, Zeile 14 - Zeile 22 * ----	1	
A	US-A-4 722 946 (F. HOSTETTLER) * Ansprüche 1-4 * * Spalte 3, Zeile 25 - Zeile 38 * * Spalte 10, Zeile 17 - Zeile 46 * ----	1	C08G A47C
A	WORLD PATENTS INDEX LATEST Week 8947, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89-343202 & JP-A-1 254 578 (DAINIPPON INK) 11. Oktober 1989 * Zusammenfassung * -----	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. CL.5)
Recherchierter		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG		16 JULI 1992	VAN PUYMBROECK M. A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung nicht betrachtet			
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie			
A : technologischer Hintergrund			
O : nichtschriftliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorie oder Grundsätze			
E : älteres Patentdokument, das jünger als die Anmeldung ist und auf die Anmeldung verwiesen werden ist			
D : in der Anmeldung angeführtes Dokument			
L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument			
A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			